

(2)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-007298

(43)Date of publication of application : 10.01.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
C01G 53/00
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 2001-192157

(71)Applicant : YUASA CORP

(22)Date of filing : 26.06.2001

(72)Inventor : SHIOZAKI RYUJI
WATARI TAKASHI
FUJII AKIHIRO
OKABE KAZUYA
YUFU HIROSHI

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND SECONDARY BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a positive electrode active material for a secondary battery, having high energy density and high charging/ discharging cycle performance.

SOLUTION: A precursor of the positive electrode active material is obtained by heat-treating an aqueous solution which contains an organic chelate compound and a high-boiling point organic solvent, in which compounds of all elements constituting the positive active material among transition metal element groups comprising Mn, Ni, and Co are dissolved. The precursor and a lithium compound are mixed, and the mixture is heat-treated in the temperature range of 950° C or higher, to obtain the positive electrode active material comprising a composite oxide, having α -NaFeO₂ type crystal structure and is represented by the chemical formula LiXMnNiCoO_2 (where $0.30 \leq a \leq 0.5$, $0.36 \leq b \leq 0.55$, $0 \leq c \leq 0.34$, $0.95 \leq x/(a+b+c) \leq 1.05$).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-7298

(P2003-7298A)

(43) 公開日 平成15年1月10日 (2003.1.10)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マコ-ト* (参考) |
|---------------------------|------|---------------|--------------|
| H 0 1 M 4/58 | | H 0 1 M 4/58 | 4 G 0 4 8 |
| C 0 1 G 53/00 | | C 0 1 G 53/00 | A 5 H 0 2 9 |
| H 0 1 M 4/02 | | H 0 1 M 4/02 | C 5 H 0 5 0 |
| 10/40 | | 10/40 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-192157(P2001-192157)

(22) 出願日 平成13年6月26日 (2001. 6. 26)

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号

(72) 発明者 塩崎 竜二

大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株

式会社ユアサコーポレーション内

(72) 発明者 亘 高志

大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株

式会社ユアサコーポレーション内

(72) 発明者 藤井 明博

大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株

式会社ユアサコーポレーション内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質及びその製造方法並びにそれを用いた二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高いエネルギー密度と良好な繰り返し充放電性能を持つ二次電池用正極活物質の方法を提供する。

【解決手段】 有機キレート化合物と、高沸点有機溶媒とを含み、Mn、Ni及びCoから構成される遷移金属元素群のうち前記正極活物質を構成する全ての元素の化合物が溶解してなる水溶液を熱処理することにより、前記正極活物質の前駆体を得る。次に、その前駆体とLi化合物とを混合し、950℃以上の温度範囲で熱処理することにより、 α -NaFeO₂型結晶構造を有し、 $L i_x M n_a N i_b C o_c O_2$ (但し、 $0.30 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.36 \leq b \leq 0.55$ 、 $0 \leq c \leq 0.34$ 、 $0.95 \leq x / (a + b + c) \leq 1.05$) で表される複合酸化物からなる電池用正極活物質を得る。

【特許請求の範囲】

○【請求項1】 α - NaFeO_2 型結晶構造を有し、 $\text{Li}_x\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_c\text{O}_2$ (但し、 $0.30 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.36 \leq b \leq 0.55$ 、 $0 \leq c \leq 0.34$ 、 $0.95 \leq x/(a+b+c) \leq 1.05$) で表される複合酸化物からなる電池用正極活物質の製造方法であって、有機キレート化合物と、高沸点有機溶媒とを含み、Mn、Ni及びCoから構成される遷移金属元素群のうち前記正極活物質を構成する全ての元素の化合物が溶解してなる熱処理することにより、前記正極活物質の前駆体を得る工程を有することを特徴とする正極活物質の製造方法。

【請求項2】 前記有機キレート化合物は、有機酸である請求項1記載の正極活物質の製造方法。

【請求項3】 前記高沸点有機溶媒は、多価アルコールである請求項1又は2のいずれかに記載の正極活物質の製造方法。

【請求項4】 前記前駆体とLi化合物とを混合し、 950°C 以上の温度範囲で熱処理することにより、前記正極活物質を得ることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の正極活物質の製造方法。

【請求項5】 前記Li化合物は、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ である請求項4記載の正極活物質の製造方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の正極活物質の製造方法を用いて作製されたことを特徴とする正極活物質。

【請求項7】 請求項6に記載の正極活物質を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極材料を用いた負極と、非水系電解質とを有する二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電池用正極活物質及びその製造方法並びにそれを用いた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池等の非水電解質二次電池は、高いエネルギー密度を示し、高電圧であることから小型携帯端末や移動体通信装置などへの電源として広く使用されている。リチウム二次電池用正極活物質には、リチウムの挿入・脱離の繰り返しによっても結晶構造が安定で、かつ電気化学的作動容量が大きいことが要求される。作動電圧が4V付近のものとしては、層状構造のリチウムコバルト酸化物やリチウムニッケル酸化物、あるいはスピネル構造を持つリチウムマンガン酸化物等を基本構成とするリチウム含有遷移金属酸化物が知られている。

【0003】 例えば、4V級の作動電位を有する非水電解質二次電池の正極活物質として、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウムと遷移金属との複合酸化物が知られている。なかでも、高エ

ネルギー密度を期待できる α - NaFeO_2 構造を有する正極活物質の中で、 LiCoO_2 等で表されるリチウムコバルト複合酸化物は民生用のリチウムイオン電池などに広く用いられているが、コバルトが希少金属であり、価格が高いといった問題があった。また、 LiNiO_2 等で表されるリチウムニッケル複合酸化物は、 LiCoO_2 や LiMn_2O_4 と比較しても高いエネルギー密度を示すことからその実用化検討が数多くなされている。しかしながら、前記 LiNiO_2 は、充放電に伴って結晶構造に変化が起るため、充放電性能が悪いという問題点があった。

【0004】 この原因については、Kanno, R.; Kubo, H.; Kawamoto, Y.; Kamiyama, T.; Izumi, F.; Takeda, Y.; Takano, M. Phase Relationship and Lithium Deintercalation in Lithium Nickel Oxides. J. Solid State Chem. 110(2), 1994, 216-225. によれば、原料に用いるNi(II)塩を 600°C 以上の酸素雰囲気下でNi(III)に酸化させる過程でLiが Li_2O 等の形態で脱離することによるとされている。このような欠損したサイトにNiあるいはLiが不規則に拡散するため、Li移動が阻害され、これによって容量低下を引き起こすと考えられている。

【0005】 これを解決する手段として、 LiNiO_2 のNiサイトを異種元素で置換する技術が広く開示されている。例えば米国特許第5626635号公報(1997)にはLi-Mn-Ni-O元素系に係わる技術が開示されている。また米国特許第6040090号公報(2000)や特開平8-213015号公報にはLi-Mn-Ni-Co-O元素系に係わる技術が開示されている。これらの活物質は、いずれも高い初期放電性能を示すが、充放電の繰り返しによる容量低下が大きく、実用化には至っていなかった。

【0006】 また、特開平8-171910号公報には、Niの一部をMnに確実に置換する目的で 800°C 以上の高温で合成すると、結晶中でLiの入るべきサイトにNiやMnが入り込んでしまい、結晶構造が乱れることにより、放電容量が低く、充放電サイクル性能も低下することが指摘されている。このため、該公報では $\text{LiNi}_{1-\alpha}\text{Mn}_\alpha\text{O}_2$ で表される α の値を $0.05 \sim 0.30$ とし、 $600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ で焼成することで、問題を解決している。

【0007】 しかしながら、放電容量や充放電サイクル性能は必ずしも十分なものではなかった。

【0008】 一方、最終焼成を行う前の前駆体を作製する方法に関して言えば、例えば前記特開平8-171910号公報等にも記載があるように、いわゆる固相法とよばれる混合式合成法と、いわゆる共沈法とよばれる合成法とが知られている。しかしながら、前記固相法においては、固相拡散を十分に起こさせるために粉体をあらかじめ微粉化する必要があり、該微粉化の工程において不純物が混入しやすいといった問題点があった。また、

前記共沈法においては、生成する沈殿物の、凝集密度や粒度分布等の粉体特性を制御することが困難であるといった問題点があった。

【0009】共沈法における前記した問題を解決する手段としては、特開平9-175825号公報に、「ゾルゲル法」として、ポリアクリル酸をキレート剤としてゲルを形成させ、該ゲルを熱分解することによって前駆体を合成する方法が記載されている。しかしながら、この方法はリチウム源を含んだゲルを熱分解させる方法であるため、Liの固相拡散が遅い化合物を経由する結果、構成元素の分布が不均一な活物質が得られてしまい、良好な電池特性が得られないといった問題点があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記問題点に鑑みてなされたものであり、高いエネルギー密度と良好な繰り返し充放電性能を持つ二次電池用正極活物質の製造方法及びそれを用いた二次電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有し、 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ （但し、 $0.30 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.36 \leq b \leq 0.55$ 、 $0 \leq c \leq 0.34$ 、 $0.95 \leq x/(a+b+c) \leq 1.05$ ）で表される複合酸化物からなる電池用正極活物質の製造方法であって、有機キレート化合物と、高沸点有機溶媒とを含み、Mn、Ni及びCoから構成される遷移金属元素群のうち前記正極活物質を構成する全ての元素の化合物が溶解してなる水溶液を熱処理することにより、前記正極活物質の前駆体を得る工程を有することを特徴とする正極活物質の製造方法である。

【0012】また、前記有機キレート化合物は、有機酸であることを特徴としている。

【0013】また、前記高沸点有機溶媒は、多価アルコールであることを特徴としている。

【0014】また、前記前駆体とLi化合物とを混合し、 950°C 以上の温度範囲で熱処理することを特徴としている。

【0015】また、前記Li化合物は、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ であることを特徴としている。

【0016】また、これらの方法によって作製されたことを特徴とする正極活物質である。

【0017】また、前記正極活物質を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極材料を用いた負極と、非水系電解質とを有する二次電池である。

【0018】本発明の作用効果は以下の通りである。ただし、作用機構については推定を含んでおり、その作用機構の正否は、本発明を制限するものではない。

【0019】すなわち、本発明者らは、上記問題点について鋭意検討するなかで、正極活物質の前駆体を作製するにあたって、Mn、Ni、Coといった正極活物質を構

成する遷移金属化合物を均一に分散させることが重要であると考え、その条件について検討を行った。即ち、前駆体における遷移金属化合物の分散性が不均一であると、Li化合物と混合して熱処理を行う工程において、局所的にLi-Mn化合物、Li-Ni化合物、又はLi-Co化合物が形成され、目的とするLi-Mn-Ni-Co化合物が本来有する電池性能を十分に発揮することができなくなると考えられる。具体的には、活物質中にLi-Mn化合物が存在すると電気化学的容量が低下し、活物質中にLi-Ni化合物が存在すると熱安定性及び充放電サイクル特性が損なわれ、あるいは、活物質中にLi-Co化合物が存在すると熱安定性が損なわれるおそれがあると考えられる。又、その他の元素同士の組み合わせによる化合物が存在することによってもLi-Mn-Ni-Coの結晶構造の安定性を阻害し、充放電に伴うLiの作動が阻害されるおそれがあると考えられる。

【0020】本発明者らは、上記したような技術思想に基づき、鋭意検討した結果、Mn、Ni、Coといった本発明の正極活物質を構成する遷移金属元素の硝酸塩をそれぞれ所定量溶解させた水溶液に、有機キレート化合物を含んだ高沸点有機溶媒を添加した後、ロータリーエバポレータ等で脱硝酸して溶液をゲル化させ、次いで熱処理によって有機成分を飛散させることによって、遷移金属化合物が均一に分散された前駆体を好適に作製することができることを見いだした。

【0021】前記有機キレート化合物は、陽イオンを錯形成によって安定化させる効果のあるものであれば特に限定されないが、有機酸を用いることが好ましい。なかでも、クエン酸を用いると、多座配位子を有し、水との相溶性も高いので特に好ましい。

【0022】前記高沸点有機溶媒は、前記有機キレート化合物や水との相溶性が高く、なおかつ沸点が高いものであれば特に限定されないが、多価アルコールを用いることが好ましい。なかでも、エチレングリコールを用いると、前記相溶性や沸点の点で優れた特性を有するため、さらに好ましい。

【0023】即ち、有機キレート化合物によって錯形成し、安定化された遷移金属イオンは、水の沸点を上回る非常に高い温度領域で化学変化する結果、非常に均一で微細化した非晶質な前駆体を好適に作製することが可能となる。

【0024】また、前駆体を作製する際の焼成温度は、 300°C から 600°C の範囲とすれば、原料に用いた有機キレート化合物や高沸点有機溶媒に起因する有機物が残存することがなく、かつ焼結度の少ない前駆体を得ることができるため、好ましい。

【0025】このようにして作製した前駆体は、エクス線回折測定を行った場合、特徴的な回折ピークが観察されないことから、非晶質性の複合酸化物を形成してい

ると考えられる。

【0026】前駆体と混合するLi化合物としては、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を用いることが好ましい。これは $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ が溶融することによって前駆体との反応が起こりやすくなるためである。

【0027】前駆体とLi化合物とを混合した後に行う熱処理温度の選択は極めて重要である。例えば前記前駆体に含まれる遷移金属化合物の元素比を $\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=11:9:0$ として、 850°C で熱処理を行った場合には、前記した特開平8-171910号公報が指摘する通り、充放電サイクル性能や放電容量が低いものとなる。ところが、本発明者らが鋭意検討した結果、実に驚くべきことに、例えば前駆体に含まれる遷移金属化合物の元素比を同じく $\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=11:9:0$ として、 950°C 以上で熱処理を行った場合には、高い放電容量を有し、特に繰り返し充放電性能に極めて優れた正極活物質である複合酸化物が合成できることを見いだした。

【0028】本発明の製造方法により合成される正極活物質である複合酸化物 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ において、a、b、cの値は、熱処理前の混合物に含まれるそれぞれの遷移金属化合物の混合比を定めることにより、任意に設定することができる。

【0029】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を例示するが、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではない。

【0030】本発明に係る非水電解質電池は、正極活物質を主要構成成分とする正極と、負極と、電解質塩が非水溶媒に含有された非水電解質とから構成され、一般的には、正極と負極との間に、セパレータが設けられる。

【0031】非水電解質は、一般にリチウム電池等への使用が提案されているものが使用可能である。非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステル類；γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等の環状エステル類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル等の鎖状エステル類；テトラヒドロフラン又はその誘導体；1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 4-ジブトキシエタン、メチルジグリム等のエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジオキソラン又はその誘導体；エチレンスルフィド、スルホラン、スルトン又はその誘導体等の単独又はそれら2種以上の混合物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0032】電解質塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiSC

N 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{C}_{11}\text{O}_{10}$ 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaSCN 、 NaBr 、 KClO_4 、 KSCN 等のリチウム(Li)、ナトリウム(Na)又はカリウム(K)の1種を含む無機イオン塩、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ 、 $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-maleate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-benzoate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-phthalate}$ 、ステアリルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム等の有機イオン塩等が挙げられ、これらのイオン性化合物を単独、あるいは2種類以上混合して用いることが可能である。

【0033】非水電解質における電解質塩の濃度としては、高い電池特性を有する非水電解質電池を確実に得るために、 $0.1\text{mol/l} \sim 5\text{mol/l}$ が好ましく、さらに好ましくは、 $0.5\text{mol/l} \sim 2.5\text{mol/l}$ である。

【0034】本発明のリチウム二次電池の正極にはリチウム含有遷移金属酸化物で構成された電極が、負極にはグラファイトで構成された電極が好適に使用される。

【0035】正極の主要構成成分である正極活物質としては、リチウム含有遷移金属酸化物、リチウム含有リン酸塩、リチウム含有硫酸塩などを単独あるいは混合して用いてもよい。リチウム含有遷移金属酸化物としては、一般式 Li_xMX_2 、 $\text{Li}_x\text{MN}_y\text{X}_2$ (M、NはIからVII族の金属、Xは酸素、硫黄などのカルコゲン化合物を示す。)であり、例えば $\text{Li}_y\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (Mは、IからVII族の金属(例えば、Li、Ca、Cr、Ni、Fe、Co)の1種類以上の元素)等が挙げられる。該リチウム含有遷移金属酸化物の異種元素置換量を示すx値については置換できる最大量まで有効であるが、好ましくは放電容量の点から $0 \leq x \leq 1$ である。また、リチウム量を示すy値についてはリチウムを可逆的に利用しうる最大量が有効であり、好ましくは放電容量の点から $0 \leq y \leq 2$ である。)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0036】また、前記リチウム含有化合物に他の正極活物質を混合して用いてもよく、他の正極活物質としては、 CuO 、 Cu_2O 、 Ag_2O 、 CuS 、 CuSO_4 等のI族金属化合物、 TiS_2 、 SiO_2 、 SnO 等のIV族金属化合物、 V_2O_5 、 V_6O_{12} 、 VO_x 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 等のV族金属化合物、 CrO_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 MoS_2 、 WO_3 、 SeO_2 等のVI族金属化合物、 MnO_2 、 Mn_2O_3 等のVII族金属化合物、 Fe_2O_3 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Ni_2O_3 、 NiO 、 CoO_3 、

C₆₀等のVIII族金属化合物等で表される、例えばリチウム-コバルト系複合酸化物やリチウム-マンガン系複合酸化物等の金属化合物、さらに、ジスルフィド、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセン系材料等の導電性高分子化合物、擬グラファイト構造炭素質材料等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0037】正極は、前記リチウム含有遷移金属酸化物を導電剤及び結着剤、さらに必要に応じてフィラーと混練して正極合剤とした後、この正極合剤を集電体としての箔やラス板等に塗布、又は圧着して50℃～250℃程度の温度で、2時間程度加熱処理することにより作製される。

【0038】負極材料としては、リチウムイオンを析出あるいは吸蔵することのできる形態のものであればどれを選択しても良い。例えば、リチウム金属、リチウム合*

格子面間隔 (d₀₀₂)

0.333～0.350 nm

a 軸方向の結晶子の大きさ L_a

20 nm 以上

c 軸方向の結晶子の大きさ L_c

20 nm 以上

真密度 2.00～2.25 g/cm³

【0040】また、グラファイトに、スズ酸化物、ケイ素酸化物等の金属酸化物、リン、ホウ素、アモルファスカーボン等を添加して改質を行うことも可能である。特に、グラファイトの表面を上記の方法によって改質することで、電解質の分解を抑制し電池特性を高めることが可能であり望ましい。さらに、グラファイトに対して、リチウム金属、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-スズ、リチウム-アルミニウム-スズ、リチウム-ガリウム、及びウッド合金等のリチウム金属含有合金等を併用することや、あらかじめ電気化学的に還元することによってリチウムが挿入されたグラファイト等も負極材料として使用可能である。

【0041】正極活物質の粉体及び負極材料の粉体は、平均粒子サイズ100μm以下であることが望ましい。特に、正極活物質の粉体は、非水電解質電池の高出力特性を向上する目的で10μm以下であることが望ましい。粉体を所定の形状で得るためには粉碎機や分級機が用いられる。例えば乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミルや篩等が用いられる。粉碎時には水、あるいはヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉碎を用いることもできる。分級方法としては、特に限定はなく、篩や風力分級機などが、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

【0042】以上、正極及び負極の主要構成成分である正極活物質及び負極材料について詳述したが、前記正極及び負極には、前記主要構成成分の他に、導電剤、結着剤、増粘剤、フィラー等が、他の構成成分として含有されてもよい。

【0043】導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼ

*金 (リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-スズ、リチウム-アルミニウム-スズ、リチウム-ガリウム、及びウッド合金等のリチウム金属含有合金)、リチウム複合酸化物 (リチウム-チタン)、酸化珪素の他、炭素材料 (例えばグラファイト、ハードカーボン、低温焼成炭素、非晶質カーボン等) 等が挙げられる。これらの中でもグラファイトは、金属リチウムに極めて近い作動電位を有し、高い作動電圧での充放電を実現できる。また、電解質塩としてリチウム塩を採用した場合に自己放電を少なくでき、かつ充放電における不可逆容量を少なくできるので、負極材料として好ましい。例えば、人造黒鉛、天然黒鉛が好ましい。特に、負極材料粒子表面を不定形炭素等で修飾してあるグラファイトは、充電中のガス発生が少ないことから望ましい。

【0039】以下に、好適に用いることのできるグラファイトのエクス線回折等による分析結果を示す；

さない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛 (鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等)、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、金属 (銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等) 粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種又はそれらの混合物として含ませることができる。

【0044】これらの中で、導電剤としては、電子伝導性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが望ましい。導電剤の添加量は、正極又は負極の総重量に対して0.1重量%～50重量%が好ましく、特に0.5重量%～30重量%が好ましい。特にアセチレンブラックを0.1～0.5μmの超微粒子に粉碎して用いると必要炭素量を削減できるため望ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、V型混合機、S型混合機、攪拌機、ボールミル、遊星ボールミル等の粉体混合機を乾式、あるいは湿式で混合することが可能である。

【0045】前記結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー (EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム (SBR)、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマーを1種又は2種以上の混合物として用いることができる。結着剤の添加量は、正極又は負極の総重量に対して1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。

【0046】前記増粘剤としては、通常、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等の多糖類等を1種

又は2種以上の混合物として用いることができる。また、多糖類の様にリチウムと反応する官能基を有する増粘剤を用いる場合は、例えばメチル化する等してその官能基を失活させておくことが望ましい。増粘剤の添加量は、正極又は負極の総重量に対して0.5～10重量%が好ましく、特に1～2重量%が好ましい。

【0047】フィラーとしては、電池性能に悪影響を及ぼさない材料であれば何でも良い。通常、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、無定形シリカ、アルミナ、ゼオライト、ガラス、炭素等が用いられる。フィラーの添加量は、正極又は負極の総重量に対して添加量は30重量%以下が好ましい。

【0048】正極及び負極は、前記活物質、導電剤及び結着剤をN-メチルピロリドン、トルエン等の有機溶媒に混合させた後、得られた混合液を下記に詳述する集電体の上に塗布し、乾燥することによって、好適に作製される。前記塗布方法については、例えば、アプリケーションロールなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコート等の手段を用いて任意の厚み及び任意の形状に塗布することが望ましいが、これらに限定されるものではない。

【0049】集電体としては、構成された電池において悪影響を及ぼさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極用集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等の他に、接着性、導電性及び耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。負極用集電体としては、銅、ニッケル、鉄、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、Al-Cd合金等の他に、接着性、導電性、耐還元性の目的で、銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。これらの材料については表面を酸化処理することも可能である。

【0050】集電体の形状については、フォイル状の他、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされた物、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群の形成体等が用いられる。厚みの限定は特にないが、1～500 μ mのものが用いられる。これらの集電体の中で、正極としては、耐酸化性に優れているアルミニウム箔が、負極としては、耐還元性、且つ電導性に優れ、安価な銅箔、ニッケル箔、鉄箔、及びそれらの一部を含む合金箔を使用することが好ましい。さらに、粗面表面粗さが0.2 μ mRa以上の箔であることが好ましく、これにより正極活物質又は負極材料と集電体との密着性は優れたものとなる。よって、このような粗面を有することから、電解箔を使用するのが好ましい。特に、ハナ付き処理を施した電解箔は最も好ましい。さらに、該箔に

両面塗工する場合、箔の表面粗さが同じ、又はほぼ等しいことが望まれる。

【0051】非水電解質電池用セパレータとしては、優れたレート特性を示す多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。非水電解質電池用セパレータを構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-フルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等を挙げることができる。

【0052】非水電解質電池用セパレータの空孔率は強度の観点から98体積%以下が好ましい。また、充放電特性の観点から空孔率は20体積%以上が好ましい。

【0053】また、非水電解質電池用セパレータは、例えばアクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタアクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーと電解質とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。

【0054】さらに、非水電解質電池用セパレータは、上述したような多孔膜や不織布等とポリマーゲルを併用して用いると、電解質の保液性が向上する。即ち、ポリエチレン微孔膜の表面及び微孔壁面に厚さ数 μ m以下の親溶媒性ポリマーを被覆したフィルムを形成し、前記フィルムの微孔内に電解質を保持させることで、前記親溶媒性ポリマーがゲル化する。

【0055】前記親溶媒性ポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデンの他、エチレンオキシド基やエステル基等を有するアクリレートモノマー、エポキシモノマー、イソシアナート基を有するモノマー等が架橋したポリマー等が挙げられる。該モノマーは、ラジカル開始剤を併用して加熱や紫外線(UV)を用いたり、電子線(EB)等の活性光線等を用いて架橋反応を行わせることが可能である。

【0056】前記親溶媒性ポリマーには、強度や物性制御の目的で、架橋体の形成を妨害しない範囲の物性調整剤を配合して使用することができる。前記物性調整剤の例としては、無機フィラー類(酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコ

11

ニウム、酸化亜鉛、酸化鉄などの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの金属炭酸塩、ポリマー類〔ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート等〕等が挙げられる。前記物性調整剤の添加量は、架橋性モノマーに対して通常50重量%以下、好ましくは20重量%以下である。

【0057】前記アクリレートモノマーについて例示すると、二官能以上の不飽和モノマーが好適に挙げられ、より具体例には、2官能(メタ)アクリレート〔エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、アジピン酸・ジネオペンチルグリコールエステルジ(メタ)アクリレート、重合度2以上のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、重合度2以上のポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレン共重合体のジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ(メタ)アクリレート等〕、3官能(メタ)アクリレート〔トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド付加物のトリ(メタ)アクリレート、グリセリンのプロピレンオキシド付加物のトリ(メタ)アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物のトリ(メタ)アクリレート等〕、4官能以上の多官能(メタ)アクリレート〔ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジグリセリンヘキサ(メタ)アクリレート等〕が挙げられる。これらのモノマーを単独もしくは、併用して用いることができる。

【0058】前記アクリレートモノマーには、物性調整等の目的で1官能モノマーを添加することもできる。前記一官能モノマーの例としては、不飽和カルボン酸〔アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、けい皮酸、ビニル安息香酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、メチレンマロン酸、アコニット酸等〕、不飽和スルホン酸〔スチレンスルホン酸、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等〕又はそれらの塩(Li塩、Na塩、K塩、アンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩等)、またこれらの不飽和カルボン酸をC1~C18の脂肪族又は脂環式アルコール、アルキレン(C2~C4)グリコール、ポリアルキレン(C2~C4)グリコール等で部分的にエステル化したもの(メチルマレート、モノヒドロキシエチルマレート、など)、及びアンモニア、1級又は2級アミンで部分的にアミド化したもの(マレイン酸モノアミド、N-メチルマレイン酸モノアミド、N,N-ジエチルマレイン酸モノアミドなど)、(メタ)アクリル酸エステル[C1~C18の脂肪族(メチル、エチル、プロピル、ブチル、2-エチルヘキシル、ステアシル等)アル

12

コールと(メタ)アクリル酸とのエステル、又はアルキレン(C2~C4)グリコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等)及びポリアルキレン(C2~C4)グリコール(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール)と(メタ)アクリル酸とのエステル〕；(メタ)アクリルアミド又はN-置換(メタ)アクリルアミド〔(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等〕；ビニルエステル又はアリルエステル〔酢酸ビニル、酢酸アリル等〕；ビニルエーテル又はアリルエーテル〔ブチルビニルエーテル、ドデシルアリルエーテル等〕；不飽和ニトリル化合物〔(メタ)アクリロニトリル、クロトンニトリル等〕；不飽和アルコール〔(メタ)アリルアルコール等〕；不飽和アミン〔(メタ)アリルアミン、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等〕；複素環含有モノマー〔N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン等〕；オレフィン系脂肪族炭化水素〔エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンテン、(C6~C50)α-オレフィン等〕；オレフィン系脂環式炭化水素〔シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、ノルボルネン等〕；オレフィン系芳香族炭化水素〔スチレン、α-メチルスチレン、スチルベン等〕；不飽和イミド〔マレイミド等〕；ハロゲン含有モノマー〔塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン等〕等が挙げられる。

【0059】前記エポキシモノマーについて例示すると、グリシジルエーテル類〔ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、フェノールノボラックグリシジルエーテル、クレゾールノボラックグリシジルエーテル等〕、グリシジルエステル類〔ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等〕、グリシジルアミン類〔トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジリアミノフェニルメタン等〕、線状脂肪族エポキシサイド類〔エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等〕、脂環族エポキシサイド類〔3,4エポキシ-6メチルシクロヘキシルメチルカルボキシレート、3,4エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレート等〕等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独もしくは硬化剤を添加して硬化させて使用することができる。

【0060】前記硬化剤の例としては、脂肪族ポリアミン類〔ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、3,9-(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン等〕、芳香族ポリアミン類〔メタキシレンジアミン、ジアミノフェニルメタン等〕、ポリアミド類〔ダイマー酸ポリアミド等〕、酸無水物類〔無水フタル酸、テトラヒドロメチ

13

ル無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水メチルナジック酸)、フェノール類(フェノールノボラック等)、ポリメルカプタン(ポリサルファイド等)、第三アミン類(トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等)、ルイス酸錯体(三フッ化ホウ素・エチルアミン錯体等)等が挙げられる。

【0061】前記イソシアナート基を有するモノマーについて例示すると、トルエンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアナート、2, 2, 4(2, 2, 4)-トリメチル-ヘキサメチレンジイソシアナート、p-フェニレンジイソシアナート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、3, 3'-ジメチルジフェニル4, 4'-ジイソシアナート、ジアニシジイソシアナート、m-キシレンジイソシアナート、トリメチルキシレンジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナート、1, 5-ナフタレンジイソシアナート、trans-1, 4-シクロヘキシルジイソシアナート、リジンジイソシアナート等が挙げられる。

【0062】前記イソシアナート基を有するモノマーを架橋するにあたって、ポリオール類及びポリアミン類[2官能化合物(水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等)、3官能化合物(グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリエタノールアミン等)、4官能化合物(ペンタエリスリール、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、テトラメチロールシクロヘキサン、メチルグルコシド等)、5官能化合物(2, 2, 6, 6-テトラキス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサノール、ジエチレントリアミンなど)、6官能化合物(ソルビトール、マンニトール、ズルシトール等)、8官能化合物(スクロース等)]、及びポリエーテルポリオール類(前記ポリオール又はポリアミンのプロピレンオキサイド及び/又はエチレンオキサイド付加物)、ポリエステルポリオール[前記ポリオールと多塩基酸(アジピン酸、o, m, p-フタル酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、リシノール酸)との縮合物、ポリカプロラクトンポリオール(ポリε-カプロラクトン等)、ヒドロキシカルボン酸の重縮合物等]等、活性水素を有する化合物を併用することができる。

【0063】前記架橋反応にあたって、触媒を併用することができる。前記触媒について例示すると、有機スズ化合物類、トリアルキルホスフィン類、アミン類[モノアミン類(N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン等)、環状モノアミン類(ピリジン、N-メチルモルホリン等)、ジアミン類(N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル1, 3-ブタンジアミン等)、トリ

14

アミン類(N, N, N', N'-ペンタメチルジェチレントリアミン等)、ヘキサミン類(N, N, N', N'-テトラ(3-ジメチルアミノプロピル)-メタンジアミン等)、環状ポリアミン類(ジアザビシクロオクタン(DABCO)、N, N'-ジメチルピペラジン、1, 2-ジメチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7(DBU)等)等、及びそれらの塩類等が挙げられる。

【0064】本発明に係る非水電解質電池は、電解質を、例えば、非水電解質電池用セパレータと正極と負極とを積層する前又は積層した後に注液し、最終的に、外装材で封止することによって好適に作製される。また、正極と負極とが非水電解質電池用セパレータを介して積層された発電要素を巻回してなる非水電解質電池においては、電解質は、前記巻回の前後に発電要素に注液されるのが好ましい。注液法としては、常圧で注液することも可能であるが、真空含浸方法や加圧含浸方法も使用可能である。

【0065】リチウム二次電池の外装体の材料としては、ニッケルメッキした鉄やステンレススチール、アルミニウム、金属箔を樹脂フィルムで挟み込んだ構成の金属樹脂複合フィルム等が一例として挙げられる。前記金属箔の具体例としては、アルミニウム、鉄、ニッケル、銅、ステンレス鋼、チタン、金、銀等、ピンホールのない箔であれば限定されないが、好ましくは軽量且つ安価なアルミニウム箔が好ましい。また、電池外部側の樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ナイロンフィルム等の突き刺し強度に優れた樹脂フィルムを、電池内部側の樹脂フィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ナイロンフィルム等の、熱融着可能であり、かつ耐溶剤性を有するフィルムが好ましい。

【0066】リチウム二次電池の構成については特に限定されるものではなく、正極、負極及び単層又は複層のセパレータを有するコイン電池やボタン電池、さらに、正極、負極及びロール状のセパレータを有する円筒型電池、角型電池、扁平型電池等が一例として挙げられる。

【0067】

【実施例】以下に、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の記載により限定されるものではなく、試験方法や構成する電池の正極活物質、負極材料、正極、負極、電解質、セパレータ並びに電池形状等は任意である。

【0068】(実施例1) $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 及び $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を元素比で $Mn: Ni: Co = 1: 1: 1$ となるよう混合した水溶液に、全金属($Mn + Ni + Co$)のモル原子量に対して3倍量のクエン酸と9倍量のエチレングリコールとを添加し、十分に攪拌させた後、ロータリーエバポレータで脱硝酸処理を行うことによって Mn 、 Ni 及び Co のクエン酸キレート溶液を得た。続いてこの溶液を2

00℃の電気オープン内で乾燥・固化させ、続いて常圧下で450℃で5時間熱処理することにより、有機成分を飛散させた。得られた非晶質状の固形物質を十分に粉碎した後、 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=3:06:1:1$ の元素比となるよう $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ を添加して混合し、酸素富化ガスの流通下、1000℃で15時間熱処理することで、 $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ で示される組成の正極活物質を得た。

【0069】前記正極活物質を粉末エックス線回折法により測定したところ、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造が確認された。

【0070】（実施例2） $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ を添加した後の熱処理条件を、酸素ガス富化の流通下、950℃で15時間としたことを除いては、実施例1同様にして、 $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ で示される組成の正極活物質を作製した。

【0071】前記正極活物質を粉末エックス線回折法により測定したところ、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造が確認された。

【0072】（比較例1） $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ を添加した後の熱処理条件を、酸素ガスの流通下、850℃で15時間としたことを除いては、実施例1同様にして、 $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ で示される組成の正極活物質を作製した。

【0073】前記正極活物質を粉末エックス線回折法により測定したところ、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造が確認された。

【0074】（比較例2） $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、及び $\text{Co}(\text{OH})_2$ を $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=3:06:1:1$ の元素比で混合し、インプロパールの共存下、めのう乳鉢を具備したらいかい機を用いてスラリー化した。得られたスラリー状混合物を1000℃で15時間熱処理することにより、 $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ で示される組成の正極活物質を作製した。

【0075】前記正極活物質を粉末エックス線回折法により測定したところ、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造が確認された。

【0076】（比較例3）エチレングリコールを添加しなかったことを除いては、実施例1同様にして、 $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ で示される組成の正極活物質を作製した。

【0077】前記正極活物質を粉末エックス線回折法により測定したところ、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造が確認された。

【0078】（本発明電池1～2及び比較電池1～3）上記のようにして合成した正極活物質、導電剤であるアセチレンブラック及び結着剤であるポリフッ化ビニリデ

ン（PVdF）を、重量比85:10:5の割合で混合し、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を加えて十分混練し、正極ペーストを得た。前記正極ペーストを厚さ20 μm のアルミニウム箔集電体上の一方向の面に塗布し、約25℃の常温中で自然乾燥後、他方の面に同様に塗布し、減圧下130℃で12時間乾燥した後、プレス加工し、1 cm^2 の円盤状に裁断し、正極とした。

【0079】負極材料である人造黒鉛（平均粒径6 μm 、エックス線回折法による面間隔（ d_{002} ）0.337nm、c軸方向の結晶子の大きさ（ L_c ）55nm）及びポリフッ化ビニリデン（PVdF）を重量比95:5の割合で混合し、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を加えて十分混練し、負極ペーストを得た。次に、前記負極ペーストを厚さ15 μm の銅箔集電体上厚さ12 μm の電解銅箔の一方向の面に塗布し、約25℃の常温中で自然乾燥後、他方の面に同様に塗布し、減圧下130℃で12時間乾燥した後、プレス加工し、1 cm^2 の円盤状に裁断し、負極とした。

【0080】エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを体積比1:1の割合で混合した混合溶媒に、含フッ素系電解質塩である LiPF_6 を1mol/lの濃度で溶解させ、非水電解質を作成した。前記電解質中の水分量は20ppm未満とした。

【0081】上述した部材を用いてコイン型非水電解質電池を露点が-50℃以下の乾燥雰囲気下において作製した。正極は正極集電体の付いた正極缶に圧着して用いた。負極は負極集電体の付いた負極缶に圧着して用いた。上記正極、負極、電解質及びセパレータを用いて直径20mm、厚さ1.6mmのコイン型リチウム二次電池を作製した。正極活物質として、実施例1～2及び比較例1～3で得られた $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ を用い、それぞれ本発明電池1～2及び比較電池1～3とした。

【0082】（充放電サイクル試験）前記本発明電池1～2及び比較電池1～3をそれぞれ多数個作製し、初期充放電を10サイクル行った。このときの充電条件は、電流0.1ItA（10時間率）、4.2Vの定電流定電圧充電とし、放電条件は、電流0.1ItA（10時間率）、終止電圧を3.0Vの定電流放電とした。

【0083】続いて、充放電サイクル試験を行った。該充放電サイクル試験の充電条件は、1.0ItA（1時間率）、4.2Vの定電流定電圧充電とし、放電条件は、電流1.0ItA（1時間率）、終止電圧を3.0Vの定電流放電とした。

【0084】表1に本発明電池1～2及び比較電池1～3の充放電試験結果を記載した。

【0085】

【表1】

17

18

| 電池名 | 製造条件 | | 複合酸化物組成 | 電池性能 | |
|---------|----------------|-------|--|-----------------|--------------------------|
| | 製造法 | 熱処理温度 | 組成 | 初期放電容量 mAh/g | 30サイクル後 放電容量 mAh/g |
| 本発明電池 1 | クエン酸+エチレングリコール | 1000℃ | $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ | 160 | 160 |
| 本発明電池 2 | " | 950℃ | " | 160 | 158 |
| 比較電池 1 | " | 850℃ | " | 155 | 130 |
| 比較電池 2 | 粉体混合 | 1000℃ | " | 150 | 144 |
| 比較電池 3 | クエン酸 | 1000℃ | " | 150 | 148 |

【0086】組成を $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ とし、熱処理温度を950℃以上とした実施例1及び2の正極活物質を用いた本発明電池1及び2では、いずれも極めて良好な電池性能を示した。すなわち、放電容量が160mAh/gと極めて高く、さらに、実に驚くべきことに、繰り返し充放電を30サイクル行った後においても、放電容量が全くといっていいほど低下しないという信じ難いまでの良好なサイクル性能が確認された。

【0087】熱処理温度を950℃未満とした比較例1の正極活物質を用いた比較電池1では、初期放電容量は必ずしも劣るものとはいえないが、充放電サイクルに伴う劣化容量が大きい結果となった。この原因については必ずしも明らかではないが、結晶構造の発達が不完全であり、充放電の繰り返しによって結晶構造が変化し、Liの移動が阻害された可能性が高い。

【0088】次に、前駆体の作製方法について比較を行った比較例2及び3について考察すると、粉体を単に混合した比較例2では、初期放電容量や充放電サイクル性能は本発明電池を下回る結果となった。原料に、低温で相転移の起こしやすい水酸化物を選択したにもかかわらず、このような結果になったことから、前駆体における

Mn、Ni、Coといった遷移金属元素の均一性は重要な要素と考えられる。一方、比較例3のように前駆体の原料に高沸点溶媒を用いなかった場合も、電池性能は低下した。この原因は必ずしも明らかではないが、水が蒸発してエチレングリコールが沸騰する200℃までの温度範囲が、金属元素の均一化にとって重要な条件となっている可能性が高い。

【0089】なお、本実施例では、 $\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=1:1:1$ とした $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 組成のみを例示したが、請求項6記載の組成範囲であれば同様な効果が発揮されることを確認している。また、積層型のボタン型電池について例示したが、本発明の効果は電池形状に限定されるものではなく、例えば、捲回式電極を発電要素とした場合や、電池形状を円筒型とした場合でも、全く同様の結果が得られる。

【0090】

【発明の効果】本発明によれば、 $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 複合酸化物の製造において、有機レート化合物と高沸点溶媒の使用により作製した $\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 前駆物質が、高い電池性能を示すことを明らかとした。本発明は高い電池特性を示す正極活物質の効果的かつ有効な作製法を提供するものである。

フロントページの続き

(72) 発明者 岡部 一弥
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社ユアサコーポレーション内
(72) 発明者 油布 宏
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社ユアサコーポレーション内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AB02 AB05 AC06
AD06 AE05 AE08
5H029 AJ02 AK03 AL02 AL06 AL07
AL12 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 BJ03 CJ02 CJ08 EJ01
EJ04 EJ12
5H050 AA02 BA17 CA07 CB02 CB07
CB08 CB12 EA02 EA10 EA23
EA24 GA02 GA10 HA02 HA14

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.